

PCT/JP00/06234

12.09.00

JP00/6234

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 22 SEP 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 9月13日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第258735号

出願人

Applicant(s):

帝人株式会社

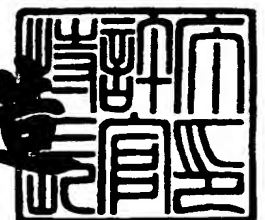
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3066768

【書類名】 特許願

【整理番号】 P32658

【提出日】 平成11年 9月13日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 77/06

---

【発明の名称】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー耐熱性  
多孔膜およびその製造方法

【請求項の数】 14

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
                                究センター内

    【氏名】 大野 隆央

【発明者】

    【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研  
                                究センター内

    【氏名】 定延 治朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000003001

    【氏名又は名称】 帝人株式会社

    【代表者】 安居 祥策

【代理人】

    【識別番号】 100077263

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 前田 純博

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010250

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9701951

【プルーフの要否】 要

---

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー耐熱性多孔膜  
およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解したドープをキャストし、当該キャスト物をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、ついでポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液中において浸漬処理することを特徴とするポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項2】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質が水であることを特徴とする請求項1に記載の多孔膜の製造方法。

【請求項3】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液の温度が50℃以上98℃以下であり、かつその中のアミド系物の濃度が50重量%以上80重量%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【請求項4】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液温度が10℃以上80℃以下であり、かつその中のアミド系物質の濃度が30重量%以上80重量%以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の多孔膜の製造方法。

【請求項5】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解したドープ中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの濃度が3～25重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の多孔膜の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの方法によって得られる、多孔度が10～80%のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項7】 通気性が10～500秒/100mlであることを特徴とする請求項6に記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項 8】 350° Cで10分間熱処理した場合における熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となる耐熱性ポリマー多孔膜。

【請求項 9】 350° Cで10分間熱処理した場合における熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項 10】 350° Cで10分間熱処理した場合における熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となることを特徴とする請求項 6～7のいずれかに記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項 11】 浸漬処理した後、熱処理することを特徴とする請求項 1～5のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 12】 熱処理の温度が290～380° Cであることを特徴とする請求項 11に記載の製造方法。

【請求項 13】 請求項 11または12の方法によって得られる、多孔度が10～80%のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【請求項 14】 通気性が10～500秒/100mlであることを特徴とする請求項 13に記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

#### 【発明の詳細な説明】

【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本願発明はポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの耐熱性の多孔膜およびその製造方法に関する。

【0002】

#### 【従来の技術】

従来、多孔膜としてはポリプロピレンを始めとしたポリオレフィン系のものが知られているがこれらは耐熱性に乏しく、例えば180℃を超える用途などでは膜および孔の熱収縮による寸法変化が大きいため、多孔膜としての機能が低下もしくはなくなるなどの問題が発生していた。

【0003】

その後それに代わり耐熱性に優れる膜として芳香族ポリアミドが知られ、該重合体による多孔膜についても特公昭59-14494号公報や59-36939号公報に記載されている。

【0004】

しかしながら近年さらに多孔膜の使用温度が高くなっていく傾向があり、これまでの方法で製造された芳香族ポリアミド多孔膜では耐熱性が不十分であり、例えば電解コンデンサのセパレーターとして用いた場合、高温下において孔径が小さくなりセパレーターとして機能しなくなるといった問題、またフィルターとして使用した場合についても同様に高温下において閉孔し、フィルターとして機能しなくなるといった問題が生じている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

これに対し本願発明は、高温下において多孔度が減少せず、あるいはその減少が少なく、または閉径がなくあるいは少なく、かつ耐熱性に優れたポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの多孔膜を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本願発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液中において浸漬処理することにより該ポリマーの結晶化が促進され、高温の熱処理後でも寸法安定性に優れ、孔および多孔度が保持され、熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となるような多孔膜を作製しうることを見出し本願発明に至った。

【0007】

すなわち本願発明は次の通りである。

【0008】

1. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解

したドーブをキャストし、当該キャスト物をポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、ついでポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液中において浸漬処理することを特徴とするポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【0009】

2. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質が水であることを特徴とする上記1に記載の多孔膜の製造方法。

【0010】

3. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液の温度が50℃以上98℃以下であり、かつその中のアミド系物の濃度が50重量%以上80重量%以下であることを特徴とする上記1または2に記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜の製造方法。

【0011】

4. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液温度が10℃以上80℃以下であり、かつその中のアミド系物質の濃度が30重量%以上80重量%以下であることを特徴とする上記1～3のいずれかに記載の多孔膜の製造方法。

【0012】

5. ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解したドーブ中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの濃度が3～25重量%の範囲にあることを特徴とする上記1～4のいずれかに記載の多孔膜の製造方法。

【0013】

6. 上記1～5のいずれかの方法によって得られる、多孔度が10～80%のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0014】

7. 通気性が10～500秒/100mlであることを特徴とする上記6に記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0015】

8. 350°Cで10分間熱処理した場合における熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となる耐熱性ポリマー多孔膜。

【0016】

9. 350°Cで10分間熱処理した場合における熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0017】

10. 350°Cで10分間熱処理した場合における熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となることを特徴とする上記6～7のいずれかに記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0018】

11. 浸漬処理した後、熱処理することを特徴とする上記1～5のいずれかに記載の製造方法。

【0019】

12. 熱処理の温度が290～380°Cであることを特徴とする上記11に記載の製造方法。

【0020】

13. 上記11または12の方法によって得られる、多孔度が10～80%のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0021】

14. 通気性が10～500秒/100mlであることを特徴とする上記13に記載のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜。

【0022】

次に製法について説明する。

本願発明の方法を採用する一態様によれば、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解したドープをキャストし、当該キャスト物を支持体に載せたまま直接、「ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液」（以下単にアミド系凝固液という場合



もある)に浸漬して凝固させ、ついでこれを水洗して一旦アミド系溶媒およびアミド系凝固液を除去した後、「ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液」(以下単にアミド系溶液という場合もある)中において浸漬処理し、最後に水洗することによってポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜が製造される。なお、場合によっては、上記のいずれの水洗工程も省略することができるが、浸漬処理後の水洗をしないと多孔膜中に溶媒が残存し、可塑化効果により軟化温度が極端に低下する場合が多いので、一般的には水洗をするほうが望ましい。

## 【0023】

本願発明に係るメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーとはメタ芳香族ジアミンとメタ芳香族ジカルボン酸ハライドとの重縮合によって得られる構造を有するポリマーを意味するが、一部共重合成分を使用することもできる。他の共重合成分としてはアミン成分またはカルボン酸成分として、パラ芳香族ジアミン、パラ芳香族ジクロライド、脂肪族ジアミン、脂肪族ジカルボン酸や脂環族ジアミン、脂環族ジカルボン酸を挙げることができる。

## 【0024】

具体的にはメタ芳香族ジアミンとしては1, 3-フェニレンジアミン、1, 6-ナフタレンジアミン、1, 7-ナフタレンジアミン、2, 7-ナフタレンジアミン、3, 4'-ビフェニルジアミン等、またメタ芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸、1, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 7-ナフタレンジカルボン酸、3, 4-ビフェニルジカルボン酸等が挙げられる。

## 【0025】

また共重合モノマーについては、具体的にはパラ芳香族ジアミンとしてパラフェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノビフェニル、2-メチル-パラフェニレンジアミン、2-クロロ-パラフェニレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン等を、パラ芳香族ジカルボン酸ジクロライドとしてテレフタル酸クロライド、ビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸クロライド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸クロライド等、脂肪族ジアミンとしてヘキサレンジアミン、デカンジアミン、ドデカンジアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等、また脂肪族

ジカルボン酸としてエチレンジカルボン酸、ヘキサメチレンジカルボン酸等を挙げることができる。ただしいずれについてもこれらに限定されるものではない。

【0026】

本願発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをアミド系溶媒で溶解したドーブ（以下単にドーブという場合もある）のポリマー濃度としては3～25重量%が適当であり、より好ましくは10～15重量%である。

【0027】

該アミド系溶媒としてはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の極性溶媒が挙げられるがこれらに限定されるものではなく、本願発明の目的に反しない限り、本願発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するものであってアミド基を含有するものであればどのようなものでも良い。なお「アミド系溶媒」に限定されるのは本願発明に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーを溶解するためである。

【0028】

また該ポリアミドの溶解性を向上させるため1価または2価陽イオン金属塩を用いることができる。金属塩はポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー100重量部に対し0～50重量部となる割合で本願発明に係るアミド系溶媒中に存在させることができ、具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。金属塩のアミド系溶媒中への溶解方法は通常の方法で良く、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの溶解の前であっても途中であってもまた後であっても良い。

【0029】

該ドーブは支持体上にキャスト（流延とも言う）し、そのキャスト物を支持体と共に凝固浴に導入する。

【0030】

この場合支持体としては金属ドラム、エンドレスの金属ベルト、有機フィルム、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルテレフタレート等が挙げられる。より好ましくはシリコン等の離形処理が施されているものがよい。

【0031】

なお、キャストする場合における、ドープの温度については特に制限がないが、その粘度が30～2,000 Poiseの間に選択するのが好ましく、望ましくは200～500 Poiseの間になるよう選択する。たとえば下記実施例1の条件で溶解させた場合にはその粘度が200～500 Poiseとなるよう30～60℃の温度とすることが望ましい。

【0032】

また、キャストする場合にキャスト物の形状をシート状に保つため、支持体および支持体周りの雰囲気温度範囲を選択し、また、支持体周りの雰囲気を送風等によって調節することも本願発明を実施する場合に有効であるが、これらの条件は試行錯誤によって決めることができる。

【0033】

凝固浴にはアミド系物質と、当該アミド系物質およびポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質とを含む「ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液」を用いる。

【0034】

具体的にはアミド系物質としてN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。

【0035】

当該アミド系物質およびポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物質と相溶性を有する物質としては、低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0036】

アミド系物質は本願発明に係るアミド系溶媒と異なる物質であっても同一の物

質であっても良いが、同一の物質であるほうが、回収再使用または処分するのに手間が省けて有利である。

【0037】

アミド系凝固液中には孔径を調整する目的で金属塩をアミド系凝固液に対し1～10重量%用いることも可能である。具体的には塩化カルシウム、塩化リチウム、硝酸リチウム、塩化マグネシウム等が挙げられる。

【0038】

アミド系凝固液中のアミド系物質の濃度はアミド系凝固液全体に対し30重量%以上80重量%以下であり、より好ましくは50重量%～70重量%である。アミド系凝固液の温度は10℃以上80℃以下でありより好ましくは30℃以上60℃以下である。

【0039】

アミド系物質の濃度が30重量%未満でアミド系凝固液の温度が10℃未満の場合、作成されたポリアミド多孔膜の表面にある孔の数が減ると共に、その孔径が小さくなり、通気性の低いポリアミド多孔膜となる傾向が生じる。また濃度が80重量%を超え、温度が80℃を越える場合、ポリマーが粒状化しポリアミド多孔膜にはならない場合がある。また、温度と濃度とのいずれか一方が上記範囲を超えている場合には両者が上記範囲を超えている場合ほどではないにしても用途によっては欠点となりうる。

【0040】

本願発明の製造方法では、凝固工程において時間の経過と共にキャスト物の失透が目視で観察されるようになる。これはキャスト物中でポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーが凝集固化して多孔形状を有するようになり、多孔部分によって光が散乱される程度が大きくなるためであると考えられる。

【0041】

凝固された多孔膜である該キャスト物は次に水洗工程に移され、そこで水によって洗浄される。この時の温度は多孔形状に影響をほとんど与えないため特に限定されるものではない。またこの工程は省略することも可能である。省略できるかどうかは実験等によって得られる結果を見て定めることができる。

【0042】

ついで、該ポリアミド多孔膜を、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液中において浸漬処理し結晶化を促進する。

【0043】

浸漬処理にはアミド系物と、当該アミド系物およびポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒およびアミド系物質に対して不活性でありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに相溶性を有さずかつ当該アミド系物と相溶性を有する物質とを含む「ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液」を用いる。

【0044】

該アミド系溶液中のアミド系物としてはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、好ましくはN-メチル-2-ピロリドンを使用する。

【0045】

アミド系物とポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーおよびアミド系溶媒およびアミド系物質に対して不活性で、アミド系物に相溶性がありポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーに対しては相溶性を有さない物質であるポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質としては低級アルコール、低級エーテル等各種の物を使用できるが、なかんずく水を用いることが好ましい。これらの混合物を使用することもできる。

【0046】

アミド系溶液中におけるアミド系物の濃度はアミド系物が全体に対し50重量%以上80重量%以下であり、より好ましくは60~70重量%である。温度は50℃以上98℃以下でありより好ましくは60℃以上90℃以下である。

【0047】

アミド系物の濃度が80重量%を越えると多孔膜を形成するポリアミドの溶解が起こり多孔膜の構造が破壊され、50重量%未満であれば結晶化が進行しない。温度についても50℃未満であれば結晶化が進行せず、あるいは進行しにくく

、98℃を超えると多孔膜を形成するポリアミドの溶解が起こり多孔膜の構造が破壊される。

【0048】

アミド系物は本願発明に係るアミド系溶媒および／またはアミド系物質とは異なる物質であっても同一の物質であっても良いが、同一の物質であるほうが、回収再使用または処分するのに手間が省けて有利である。

【0049】

また、アミド系溶液中のポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質は本願発明に係るアミド系凝固液に係るポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質と異なる物質であっても同一の物質であっても良いが、同一の物質であるほうが、回収再使用または処分するのに手間が省けて有利である。

なお、この浸漬処理は凝固浴から連続しておこなってもよい。

その後該ポリアミド膜は水中に導入され洗浄される。

こうして得られたポリアミド多孔膜は、ついで乾燥されるのが普通である。

【0050】

乾燥の前、途中またはその後において熱処理をすることも可能である。熱処理は290℃以上380℃以下で実施されるのが好ましく、より好ましくは330℃～350℃にて実施される。熱処理は結晶化の目的のために行なうものであり、290℃未満であると効果がなく、380℃を越えるとポリマーの分解が起こる。

【0051】

この熱処理では多孔度が減少したり、または閉径したりして通気性の悪化することが多いが、本願発明による多孔膜は、この影響がまったくなく、あるいはその影響を最小限に抑えることができる。

【0052】

なお、本願発明の検討過程で、この熱処理における機能の低下を防止できる多孔膜も発明された。すなわち、「350℃で10分間熱処理した場合における熱処理後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となる耐熱性ポリマー多

孔膜」である。すなわちこのようなポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜に代表される耐熱性ポリマー多孔膜を使用すると、その後の各種の加熱を伴う処理において、寸法安定性に悪化がなく、熱処理における通気性の悪化がないかあるいは少なく、高温下において多孔度が減少せず、あるいはその減少が少なく、または閉径がなくあるいは少ないことが見出された。このことは、多種多様の熱処理を伴う用途に使用される、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜に代表される耐熱性ポリマー多孔膜を提供できることを意味する。

#### 【 0 0 5 3 】

このようなポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー多孔膜に代表される耐熱性ポリマー多孔膜は、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー等の多孔膜サンプルを、 $350^{\circ}\text{C}$ で10分間熱処理した前後の通気性を測定し、熱処理した後の通気性の変化率が処理前に対して0～30%となるものを選択することによって得ることができる。サンプルの大きさやサンプル数は目的に応じて試行錯誤で定めることができる。

#### 【 0 0 5 4 】

特に本願発明に係る多孔膜を使用した場合には、その全てのサンプルが上記変化率の条件を満足する場合も多いが、その場合は熱処理に対する品質保証ができるというメリットが与えられることになる。

#### 【 0 0 5 5 】

また、本願発明についての検討の結果、通気性を10～500秒/100mlに保つことや多孔度を10～80%に保つことが高いヤング率と十分な多孔性を必要とする用途には重要であることが判明した。すなわち通気性が10秒/100ml未満であるとヤング率が低く非常にハンドリング性が悪くであり、500秒/100mlを越えると多孔がつぶれほとんど緻密な構造になり、また多孔度が10%未満であると多孔度が不足し、また80%を越えると強度が不足することが見出された。

## 【 0 0 5 6 】

## 【発明の効果】

この発明により、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性に優れると共に高いヤング率と十分な多孔性とを必要とする電池用セパレータ膜のほか、焼却炉の排煙時のろ過膜であり、耐熱性、高いヤング率が必要なバグフィルター、コピー機の転写ドラムに残ったインクの清掃に使用される洗浄液を含浸保持した巻物膜であり、耐熱性、強度が要求されるOAクリーナー等の用途に適した、多孔構造を維持し、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性に優れ、高ヤング率であってかつ十分な通気性、多孔性を有し、高温での寸法安定性に優れ、熱処理における通気性の悪化がないかあるいは少なく、高温下において多孔度が減少せず、あるいはその減少が少なく、または閉径がなくあるいは少なく、かつ耐熱性に優れたポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーの耐熱性の多孔膜を提供することができるようになった。

## 【 0 0 5 7 】

## 【実施例】

以下実施例を挙げて本願発明の好ましい態様について記載するが、本願発明は実施例のみに限定されるものではない。

なお、物性値等は下記の方法で求めた。

## 【 0 0 5 8 】

## [通気性]

「J I S L 1 0 9 6 - 1 9 9 0 6. 2 7 通気性」の方法により空気透過時間を求めた。

## 【 0 0 5 9 】

## [通気性変化率]

縦 1 0 c m 横 1 0 c m のサンプルを切り取り、金属枠に固定し、3 5 0 ° C に保たれた、空気循環式の加熱炉中に保持した。1 0 分後サンプルを取り出し、室温まで放置した。

この処理の前後について通気性の評価を行ない、処理前の通気性の値を P 1 ( 空気透過時間)、処理後の通気性の値を P 2 ( 空気透過時間) とした場合に、通



気性変化率を、 $\{(P2-P1)/P1\} \times 100 (\%)$ として求めた。

【0060】

〔多孔度〕

乾燥後の多孔膜をA (mm) × B (mm) の大きさにカットし、厚みC (mm)、重量D (g)を測定する(A, B, C, Dは適宜選択する)。以上より見かけ密度Eを以下の式で求める。

$$\text{見かけ密度 } E = D / (A * B * C) * 1000 \text{ (g/cm}^3\text{)}$$

続いて使用したポリマーの真密度Fを求め、以下の式から多孔度を算出する。

$$\text{多孔度} = (F - E) / E * 100 (\%)$$

【0061】

〔比ヤング率〕

引張試験により測定した多孔膜のヤング率(kg/mm<sup>2</sup>)を、測定した多孔膜の見かけ密度で除算した値である。

【0062】

〔実施例1〕

ポリメタフェニレンイソフタルアミド(帝人(株)製Conex)(相対粘度、IV(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)=1.8)および溶解助剤としての塩化カルシウムをN-メチル-2-ピロリドンに溶解させ、ポリメタフェニレンイソフタルアミドと塩化カルシウムとの濃度がそれぞれ9.55重量%、4.49重量%となるようにした。

【0063】

この溶液をポリプロピレンフィルム上に厚み200μmとなるように流延させた後、N-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる30℃の凝固浴に10分間浸漬した。浸漬後9分でフィルムに失透が生じたことが目で確認された。

【0064】

この後水洗し、続いてN-メチル-2-ピロリドン60重量%と水40重量%とからなる70℃の溶液に10分間浸漬し、水洗後乾燥し、多孔膜を得た。

## 【0065】

該ポリアミド多孔膜は多孔度が70%であり、かつ多孔膜の一方の面から他方の面に連続する孔を有し、通気性評価については空気の透過時間が100 sec / 100 mlであり、比ヤング率は80 kmであった。

## 【0066】

また該多孔膜は350℃で10分間熱処理した後の多孔度は68%であり、かつ多孔膜の一方の面から他方の面に連続する孔を有し、通気性評価については空気の透過時間が105 sec / 100 mlであった。また、比ヤング率は90 kmであった。

## 【0067】

なお、本実施例における通気性変化率は、 $\{(105 - 100) / 100\} \times 100 = 5\%$ であった。寸法変化は1%であった。

## 【0068】

## [比較例]

実施例1と同じ条件で得た凝固処理後の多孔膜を水洗後乾燥した。

乾燥後350℃で10分間熱処理すると緻密化し透明フィルム化した。該フィルムの通気性評価については、熱処理前は110 sec / 100 mlであったが、熱処理後は500秒経過後に30 mlを透過するにとどまっていた。

なお、この熱処理後の透明フィルムを顕微鏡で観察したところ、多孔はほぼ完全に消失していた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熱処理において多孔構造を維持し、耐熱性、耐薬品性、寸法安定性に優れ、高ヤング率であってかつ十分な通気性、多孔性を有するポリメタフェニレンイソフタルアミド系多孔膜およびその製造方法を提供する。

---

【解決手段】 ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマーをキャスト後、ポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系凝固液に浸漬して凝固させ、ついでポリメタフェニレンイソフタルアミド系ポリマー非相溶性物質を含有するアミド系溶液中において浸漬処理する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003001]

---

1. 変更年月日	1990年 8月28日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏 名	帝人株式会社